

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PAT-NO: JP401120767A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01120767 A

TITLE: ORGANIC ELECTROLYTE BATTERY

PUBN-DATE: May 12, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

NAGAURA, TORU

NAGAMINE, MASAYUKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

SONY CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP62278868

APPL-DATE: November 4, 1987

INT-CL (IPC): H01M004/50, H01M004/06

ABSTRACT:

PURPOSE: To increase high rate discharge performance by using manganese dioxide whose specific surface area is specified after heat treatment as a positive active material.

CONSTITUTION: Manganese dioxide used as a positive active material is heated at $350 \sim 450^{\circ}\text{C}$ and its specific surface area is specified to $34 \sim 56 \text{ m}^2/\text{g}$. The pore volume of chemically synthesized manganese dioxide can be increased by selecting a synthesizing condition, and the specific surface area of electrolytic manganese dioxide can be increased by the secondary treatment without changing particle size. In an organic electrolyte battery using lithium as a negative active material, the positive reaction is smoothly conducted and excellent high rate discharge performance is obtained.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平1-120767

⑤ Int. Cl.⁴H 01 M 4/50
4/06

識別記号

庁内整理番号

7239-5H
L-7239-5H

④ 公開 平成1年(1989)5月12日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑬ 発明の名称 有機電解質電池

⑭ 特 願 昭62-278868

⑮ 出 願 昭62(1987)11月4日

⑯ 発 明 者 永 浦 亨 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1-1 株式会社ソニー・エナジー・テック郡山工場内

⑰ 発 明 者 永 峰 政 幸 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1-1 株式会社ソニー・エナジー・テック郡山工場内

⑱ 出 願 人 ソニー株式会社 東京都品川区北品川6丁目7番35号

⑲ 代 理 人 弁理士 伊藤 貞 外1名

明 細 書

発明の名称 有機電解質電池

特許請求の範囲

二酸化マンガンを主体とする正極活物質とリチウムもしくはリチウム合金を主体とする負極活物質と有機電解質溶液よりなる有機電解質電池において、

前記正極活物質の二酸化マンガンの 350℃～450℃の熱処理後の BET 法による比表面積が 34～56 ml/g であることを特徴とする有機電解質電池。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、正極活物質として二酸化マンガンを、負極活物質としてリチウムもしくはリチウム合金を、電解液に有機電解質溶液を用いた有機電解質電池に関するものであり、特に正極活性物質の改良に関するものである。

(発明の概要)

本発明は、二酸化マンガンを主体とする正極活物質とリチウムもしくはリチウム合金を主体とする負極活物質と有機電解質溶液よりなる有機電解質電池において、正極活物質として用いる二酸化マンガンの熱処理後の比表面積を規制することにより、置負荷放電特性の優れた有機電解質電池を得るようにしたものである。

(従来の技術)

リチウムもしくはリチウム合金等の軽合金を負極活物質として用い、電解液に有機電解液を用いた、いわゆる有機電解質電池は、高いエネルギー密度を有すること、耐漏液性が良いこと、自己放電が少ないこと等の優れた特徴を有することから近年特に注目されている。

この種の有機電解質電池の分野では、正極活物質として MnO_2 、 CPx 、 FeS_2 、 $CuFeS_2$ 等を使用した電池が実用化されている。中でも電圧が高いこと、放電電圧が平坦であること、材料費が安価であること等の点から、二酸化マンガ (MnO_2) を

使用したリチウム・マンガン電池は、特に優れた電池系であり、電卓、時計、メモリーバックアップ等、各種電子機器用電源として、その 要が年々高まっている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、有機電解質溶液は水溶液系電解液に比べ溶液の導電性が低いことなどから、有機電解質電池の用途は一般に軽負荷放電を行うものに限られており、FMラジオ等のように比較的重負荷(10^{-1} A以上の電流値)での放電が要求される用途には不向きであった。

本発明は、上述の点に鑑み、重負荷放電特性に優れた有機電解質電池を提供するものである。

(問題点を解決するための手段)

有機電解質電池における重負荷特性の改良対策としては、正極と負極との対向面積の拡大、電解液溶媒組成と塩濃との関係の検討による電解液の導電性の向上、正極合材組成の検討による正極内

の電荷移動度の向上等が試みられてきたが、いずれも特性を大きく改良するには至らず、一方、本発明者等が研究を重ねた結果、電解液と正極活物質との界面での電極反応が有機電解質電池の重負荷特性に与える影響が非常に大きいものであることが判明した。

本発明は、実用的な粒子径でも比表面積の大きな粒子が得られる点に着目し、正極活物質として用いる二酸化マンガンを最終的な熱処理を行った後の比表面積値の範囲を規制した二酸化マンガンを使用することにより、正極反応を円滑に行わせることを可能にし、重負荷放電特性を向上させることを可能とするものである。

即ち、本発明の有機電解質電池は、二酸化マンガンを主体とする正極活物質とリチウムもしくはリチウム合金を主体とする負極活物質と有機電解質溶液よりなる有機電解質電池において、正極活物質の二酸化マンガンの 350℃～450℃の熱処理後の BET 法による比表面積が 34～56 ml/g であることを特徴とするものである。

本発明において、正極活物質として使用される二酸化マンガンは、公知の合成方法により化学合成された化学合成二酸化マンガんかいずれも使用でき、また電解二酸化マンガンを二次処理したものが使用できる。

ここで、本発明では二酸化マンガンの熱処理後の比表面積を 34～56 ml/g としている。これは比表面積が 34 ml/g より小さい場合には電解液との接触面積が減少し重負荷(高電流)放電時の放電容量が通常の電解二酸化マンガンの 3 割増し以上にならない。また比表面積が 56 ml/g より大きい場合には正極合剤としての充満性が低下してしまい通常の 3 割以上の放電容量増が得られない。

一方、負極活物質はリチウムもしくはリチウム合金、Li-Al 等を主体とするもので、リチウム単独で負極活物質として使用してもよく、又リチウムに鉛、錫、ビスマス、カドミウム、銅、鉄等のうち一種以上を添加した合金を負極活物質として使用してもよい。尚、リチウムと上記の金属との合金を負極活物質として使用する場合には、リ

チウム本来の電位を大幅に変化させない程度に上記他の金属を添加させることが好ましい。

上記有機電解質二次電池に使用される電解液は、リチウム塩を電解質とし、これを有機溶剤に溶解した非水系の有機電解質溶液が使用される。

ここで、有機溶剤としては、エステル類、エーテル類、3 置換-2-オキサソリジノン類及びこれらの二種以上の混合溶剤が挙げられる。

エステル類としては、アルキレンカーボネート(エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチラクトン、2-メチル-γ-ブチラクトン等)等が挙げられる。

エーテル類としては、ジエチルエーテル、環状エーテル、例えば 5 員環を有するエーテル(テトラヒドロフラン; 置換(アルキル、アルコキシ)テトラヒドロフラン例えば 2-メチルテトラヒドロフラン、2,5-ジメチルテトラヒドロフラン、2-エチルテトラヒドロフラン、2,2'-ジメチルテトラヒドロフラン、2-メトキシテトラヒドロフラン、2,5-ジメトキシテトラヒドロフラン等; ジ

オキソラン等)、6員環を有するエーテル(1,4-ジオキサン、ピラン、ジヒドロピラン、テトラヒドロピラン)、ジメトキシエタン等が挙げられる。

3置換-2-オキサゾリジノン類としては、3-アルキル-2-オキサゾリジノン(3-メチル-2-オキサゾリジノン、3-エチル-2-オキサゾリジノン等)、3-シクロアルキル-2-オキサゾリジノン(3-シクロヘキシル-2-オキサゾリジノン等)、3-アラルキル-2-オキサゾリジノン(3-ベンジル-2-オキサゾリジノン等)、3-アリール-2-オキサゾリジノン(3-フェニル-2-オキサゾリジノン等)が挙げられる。

なかでも、プロピレンカーボネートや5員環を有するエーテル(特にテトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、2-エチルテトラヒドロフラン、2,5-ジメトキシテトラヒドロフラン、2-メトキシテトラヒドロフラン)、3-メチル-2-オキサゾリジノン等が好ましい。

電解質としては、過塩素酸リチウム、ホウフッ

化リチウム、リンフッ化リチウム、塩化アルミニウム、ハロゲン化リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム等が使用可能であり、過塩素酸リチウム、ホウフッ化リチウム等が好ましい。

(作用)

一般にリチウム・マンガン電池用正極活物質としては、電解二酸化マンガンは350℃～450℃で熱処理したものが用いられていた。この物質は硫酸マンガンの電解に依って得られ、電極上に緻密に堆積した二酸化マンガンを機械的に粉砕しているため、粉体の比表面積は到達した平均粒子径によりほぼ決定される。即ち、実用的な大きさの粒子の比表面積は小さい値となり、特に速い電極反応が要求される重負荷での放電特性が劣る結果となる。

これに対し、化学合成二酸化マンガンは合成条件の選択により細孔容積を大きくすることができ、実用的な粒子径でも比表面積の大きな粒子が得ら

れるものである。また、電解二酸化マンガンも二次処理を行うことにより粒子径を変えずに比表面積を大きくすることができる。したがって、正極活物質として最終的な350℃～450℃の熱処理後のBET法による比表面積が34～56ml/gの二酸化マンガンを用い、負極活物質としてリチウムを使用した有機電解質電池では、正極反応を円滑に行わせることができ、優れた重負荷放電特性が得られる。

また、二酸化マンガンに対して最終的な熱処理を行うことによって、二酸化マンガンの吸着水が除去される。従って金属リチウムとこの吸着水との反応によって金属リチウムの活性が失われるのが阻止される。

(実施例)

以下、図面を参照して本発明による有機電解質電池の実施例を説明する。

先ず、有機電解質電池の正極活物として使用される比表面積の異なる試料として、国際共通二酸

化マンガン試料、公知の方法にて化学合成した二酸化マンガン試料及び電解二酸化マンガンに二次的な処理を施した試料を準備した。以下に試料の合成方法、処理方法の例を示す。

合成方法例1

3モル/l硫酸マンガン及び3モル/l炭酸アンモニウム水溶液各0.4lを10℃に保たれた水の中に0.1l/hrの速度で同時滴下して炭酸マンガンを得た。得られた炭酸マンガンは1.2モル/l水酸化ナトリウム水溶液2.2l中で窒素ガスを吹込みながら40℃で1.5時間の水酸化反応を行った後、吹込みガスを空気に換え1.5時間の酸化反応を行った。次いで、液を50℃に保たれた水に交換し、空気と共に塩素ガスを吹込み、更に3時間の酸化反応を続けた。尚、これらの反応は全て充分な攪拌下で行った。

この反応物を濾過・水洗後、3モル/l硝酸1l中で80℃にて2時間反応させ、マンガンを低級酸化物を溶解し、二酸化マンガン試料Aを得た。

合成方法例 2

3 モル/l 硫酸マンガンを及び 3 モル/l 炭酸アンモニウム水溶液各 0.4 l を 10℃ に保たれた水の中に 0.1 l/hr の速度で同時滴下して炭酸マンガンを得た。得られた炭酸マンガンは 1.2 モル/l 水酸化ナトリウム水溶液 2.2 l 中で、窒素ガスを吹込みながら 40℃ で 1.5 時間の水酸化反応を行った後、吹込みガスを空気に換え 1.5 時間の酸化反応を行った。次いで液を 50℃ に保たれた水に交換し、空気と共に窒素ガスを吹込み、更に 3 時間の酸化反応を続けた。尚、これらの反応は全て充分な攪拌下で行った。

この反応物を濾過・水洗物 0.5 モル/l 硝酸マンガンを及び 0.5 モル/l 硝酸の混合水溶液 1 l 中に移し、塩素酸ナトリウム 5 g を添加し、85℃ にて 2 時間反応させマンガンを低級酸化物を溶解させると共に、二酸化マンガンを追加生成させ、二酸化マンガンを試料 B を得た。

合成方法例 3

る国際共通二酸化マンガンを試料 IC-22 (試料 F とする)、IC-8 (試料 G とする) 及び電解二酸化マンガンを IC-17 (試料 H とする) を準備した。

準備した二酸化マンガンを試料 A ~ H を 0.4 モル/l 炭酸ナトリウム水溶液で中和した後、水洗・濾過、乾燥を行い、更に 350℃ ~ 450℃ で 4 時間の熱処理を行った。熱処理後の各試料の分析結果を第 1 表に示した。尚、平均粒子径は写真法、二酸化マンガンの純度は JIS 分析法、比表面積は BET 法により測定した。

第 1 表

試料	種別	平均粒子径	MnO ₂ 純度	比表面積
試料 A	化学合成品	15 μm	90.3%	47.9 m ² /g
試料 B	化学合成品	15 μm	93.2%	42.5 m ² /g
試料 C	化学合成品	25 μm	93.8%	39.0 m ² /g
試料 D	化学合成品	25 μm	93.8%	36.0 m ² /g
試料 E	電解品を二次処理	20 μm	91.8%	45.2 m ² /g
試料 F (IC-22)	化学合成品	60 μm	92.8%	53.2 m ² /g
試料 G (IC-8)	化学合成品	20 μm	92.6%	60.4 m ² /g
試料 H (IC-17)	電解品	20 μm	93.4%	32.1 m ² /g

上述の試料を用いて以下に示す実施例を行った。

炭酸マンガンを合成温度が 15℃ であること以外は合成方法例 2 と同様の方法で二酸化マンガンを試料 C を得た。

合成方法例 4

二酸化マンガンを追加生成させる工程で添加する塩素酸ナトリウム量が 57 g であること以外は合成方法例 3 と同様の方法で二酸化マンガンを試料 D を得た。

二次処理方法例

電解二酸化マンガンを国際共通二酸化マンガンを試料 IC-17 30 g を 600℃ で 2 時間加熱反応させた。得られた熱分解反応生成物は 90℃ に保たれた 3 モル/l 硝酸 1 l 中に移し、充分攪拌を行いながら 3 時間反応させ、マンガンを低級酸化物を溶解し、二酸化マンガンを試料 E を得た。

以上の方法により得られた二酸化マンガンを試料 A ~ E の他に、化学合成二酸化マンガンを試料であ

予備実験 1

試料 A ~ 試料 H の正極活物質としての特性を調査するため、放電特性に於いて正極支配となる実験用電池を製作した。第 1 図に実験用有機電解質電池の概略断面図を示す。

すなわち、第 1 図に示すようにニッケルメッキを施したステンレス鋼より成る正極缶 (2) 内には、重量 0.2 g、直径 1.1 cm の円板状に 5 ton/cm² の圧力にて加圧成形した正極合剤 (1) が設置されている。正極合剤 (1) は第 1 表に示した二酸化マンガンを試料 88.9 重量部、グラファイト 9.3 重量部及びポリテトラフルオロエチレン 1.8 重量部から成っている。また、ニッケルメッキを施したステンレス鋼より成る負極缶 (4) 内に直径 1.25 cm、厚さ 0.12 cm の金属リチウムが圧着されている。これら正極 (1) と負極 (3) はポリプロピレン製セパレータ (5) を介して並ね合わせられており、表面にアスファルトを塗布したポリプロピレン製ガスケット (6) を介して正極缶 (2) をかしめることによってガスケット (6) が負極缶 (4) との間で圧縮され電池内部の密閉性を保持して

いる。セパレータ(5)には電解液が浸透しており、電解液はプロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンとの体積比1:1の混合溶媒中に過塩素酸リチウムを1モル/lの割合で溶解させたもの0.2gを用いた。

上述の構成の電池の正極活物質として二酸化マンガン試料A～試料Hを使用し、直径2cm、高さ0.25cmのいわゆるCR2025型の実験用リチウム・マンガン電池A～Hを組立てた。

このようにして製作した実験用電池は負極電気容量に対して正極電気容量を著しく少なく設計しているため、電池としての放電特性を測定して得られる結果は、正極の特徴が現われるものとなる。また、電池内部に多量の電解液を注入することにより、電極反応に係わる電解液の影響を無視出来るものとなっている。

次いで、かかる実験用電池A～Hを用い、20℃に於いて、正極体の負極対向面積を基準とした電流密度5mA/cm²で定電流連続放電を行い、終止電圧2.0Vに到達するまでの放電容量を測定した。

各実験用電池で得られた放電容量から、正極単位体積当たりの放電容量を算出し、二酸化マンガン試料A～試料Hの比表面積に対して表わした結果を第2図に示す。第2図より明らかなように最終的な熱処理を施した後の二酸化マンガン試料の比表面積値が34ml/g以上の場合、重負荷(高電流)放電時の、放電容量は通常品(電解品、IC-17等)の3割増以上となる。但し、比表面積の増大と共に正極合剤としての充満性は低下するため、3割以上の放電容量増が得られるのは56ml/g以下に限定される。

以上の予備実験の結果を基に正極活物質として比表面積値が34～56ml/gの範囲内に入っている二酸化マンガン試料である試料A、試料C及び比較のため比表面積値が上記範囲を外れる試料Hを使用して電池を製作した。

実施例1

本実施例で組み立てた電池の概略断面図を第3図に示す。第3図に於いて、正極合剤(11)は二

酸化マンガン(試料A)88.9重量部、グラファイト9.3重量部及びポリテトラフルオロエチレン1.8重量部からなり、5ton/cm²の圧力にて直径1.55cmの円板状に加圧成形したもので、ニッケルメッキを施したステンレス鋼より成る正極缶(12)内に設置されている。負極合剤(13)は、直径1.55cmの金属リチウムであり、ニッケルメッキを施したステンレス鋼より成る負極缶(14)内に圧着されている。なお、負極の電気容量は十分に軽負荷で放電した時に得られる正極の電気容量に等しい設計とし、正極(11)及び負極(13)の高さを決定した。これら正極(11)と負極(13)は、ポリプロピレン製のセパレータ(15)を介して重ね合わせられており、表面にアスファルトを塗布したポリプロピレン製ガスケット(16)を介して正極缶(12)をかしめることによってガスケット(16)が負極缶(14)との間で圧縮され電池内部の気密性を保持している。セパレータ(15)には電解液が浸透しており、電解液はプロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンとの体積比1:

1の混合溶媒中に過塩素酸リチウムを0.5モル/lの割合で溶解させたものを用いた。

上記の構成により、直径2.0cm、高さ0.32cmのいわゆるCR2032型のリチウム・マンガン電池を組立て、これを本発明電池1とした。

実施例2

正極活物質として二酸化マンガン試料Cを使用し、他は実施例1と同様の方法によりリチウム・マンガン電池を組立て、これを本発明電池2とした。

比較例1

正極活物質として二酸化マンガン試料H(IC-17)を使用し、他は実施例1と同様の方法によりリチウム・マンガン電池を組立て、これを比較電池とした。

得られた本発明電池1、本発明電池2及び比較電池を用いて、20℃に於いて8mA定電流連続放電

を行った。第4図にその放電曲線を示す。第4図から明らかなように最終的な熱処理後の比表面積値が34~56 ml/gの範囲内にある二酸化マンガンを使用した本発明電池は、上記範囲外の比表面積値の二酸化マンガンを使用した比較電池に比して終止電圧 2.0V までの放電持続時間が5~6時間も長く、また放電電圧も高い。

(発明の効果)

本発明によれば、有機電解質電池の正極活物質として用いる二酸化マンガンを、350℃~450℃の温度で熱処理を施した後のBET法による比表面積値が34~56 ml/gの範囲の二酸化マンガンを使用しているので、10⁻² A オード以上の比較的高い電流で放電を行った場合の放電持続時間(あるいは放電容量)を従来の電池に比べて大きく増加させることができる。

図面の簡単な説明

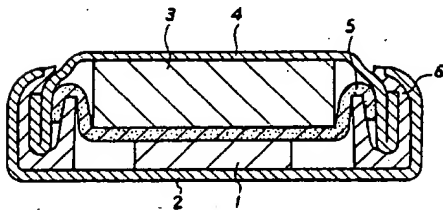
第1図は予備実験で作成した有機電解質電池の構成例を示す概略断面図、第2図は正極活物質材

料である二酸化マンガンの比表面積に対する正極合剤単位体積当たりの放電容量を示す特性図、第3図は本発明を適用した実施例において作成した有機電解質電池の構成例を示す概略断面図、第4図は本発明を適用した実施例の放電特性を比較例のそれと比べて示す特性図である。

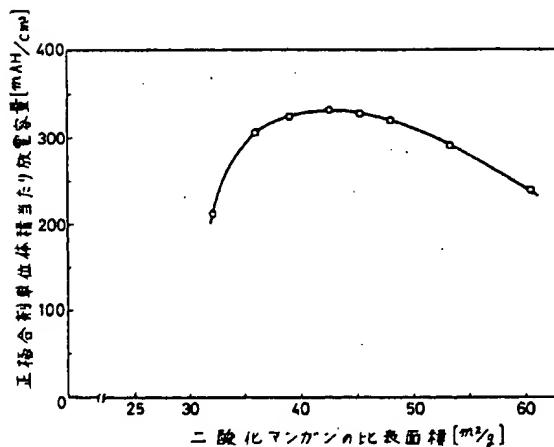
(1) (11) は正極合剤、(2) (12) は正極缶、(3) (13) は金属リチウム、(4) (14) は負極缶、(5) (15) はセパレータ、(6) (16) はガスケットである。

代理人 伊藤 貞

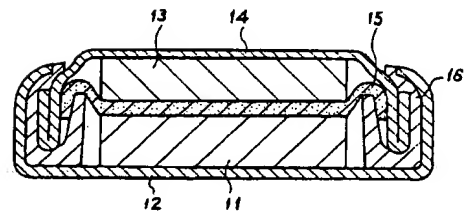
同 松隈 秀盛



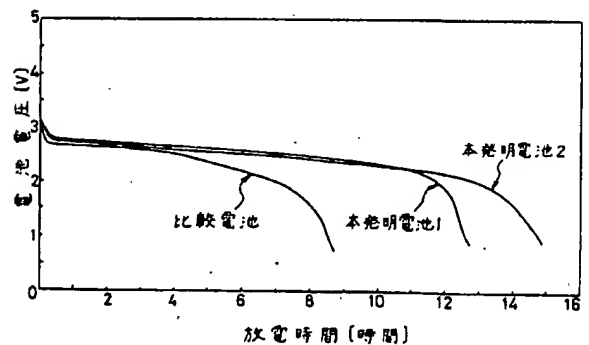
第1図



第2図



第3図



第4図